

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016308 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 409/14,
409/12, A01N 43/54, 43/707, 43/713

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08451

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2002 (30.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 404.7 17. August 2001 (17.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARRA RAPADO,

Liliana [ES/DE]; S6, 29-31, 68161 Mannheim (DE).
VON DEYN, Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24,
67435 Neustadt (DE). HOFMANN, Michael [DE/DE];
Heinigstrasse 17-19, App. 21, 67059 Ludwigshafen (DE).
BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, 67373
Dudenhofen (DE). KORDES, Markus [DE/DE]; Ben-
sheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal (DE). MISSLITZ,
Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, 67433 Neustadt (DE).
ZAGAR, Cyril [DE/DE]; Untere Clignetstrasse 8, 68167
Mannheim (DE). WITSCHER, Matthias [DE/DE];
Höhenweg 12b, 67098 Bad Dürkheim (DE). LANDES,
Andreas [DE/DE]; Grünwaldstrasse 15, 67354 Römer-
berg (DE).

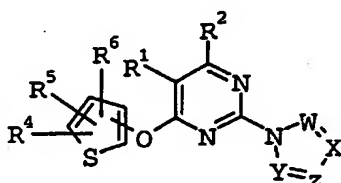
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: N-HETEROCYCLYL SUBSTITUTED THIENYLOXY-PYRIMIDINES USED AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: N-HETEROCYCLYLSUBSTITUIERTE THIENYLOXY-PYRIMIDINE ALS HERBIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to N-heterocyclyl substituted thienyloxy-pyrimidines of formula (I), agriculturally useful salts thereof, methods and intermediates for their production as well as the use of these compounds or agents containing them in the control of undesirable plants. In said formula, the variables have the following meanings: W, X, Y, Z represent, independently of each other, N or CR³, where at least one of said variables is CR³; R¹ represents hydrogen, halogen, cyano, alkyl, halogenoalkyl, alkoxy or halogenoalkoxy; R² represents hydrogen, halogen, cyano, alkyl, alkenyl, alkynyl, halogenoalkyl, halogenoalkenyl, halogenoalkynyl, alkoxy,

alkenyloxy, alkynyloxy, halogenoalkoxy, alkoxyalkyl, alkylamino, dialkylamino, alkylthio, halogenoalkylthio, alkylsulfinyl, halogenoalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, halogenoalkylsulfonyl, COOR⁷ or CONR⁸R⁹; R³ represents hydrogen, halogen, cyano, nitro, alkyl, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio or halogenoalkylthio, alkylsulfonyl or COOR⁷; R⁴, R⁵, R⁶ represent hydrogen, halogen, cyano, alkyl, halogenoalkyl, alkoxy, halogenoalkoxy, alkylthio, halogenoalkylthio, alkylsulfonyl or halogenoalkylsulfonyl; R⁷ represents hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl or halogenoalkyl; R⁸ represents hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl or alkoxy and R⁹ represents hydrogen, alkyl, alkenyl or alkynyl.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel (I) in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben: W, X, Y, Z unabhängig voneinander N oder CR³, wobei mindestens eine der Variablen CR³ bedeutet; R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl, COOR⁷ oder CONR⁸R⁹; R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio oder Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl oder COOR⁷; R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl oder Halogenalkylsulfonyl; R⁷ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Halogenalkyl; R⁸ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Alkoxy; R⁹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl; sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze; Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung; sowie die Verwendung dieser Verbindungen oder diese enthaltende Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

WO 03/016308 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

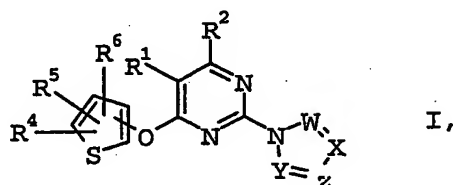
N-HETEROCYCLYLSUBSTITUIERTE THIENYLOXY-PYRIMIDINE ALS HERBIZIDE

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I

10



15

in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

20 W, X, Y, Z

unabhängig voneinander N oder CR³, wobei mindestens eine der Variablen CR³ bedeutet;

R¹

Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

25

R²

Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, COOR⁷ oder CONR⁸R⁹;

30

35

R³

Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder COOR⁷;

40

R⁴, R⁵, R⁶

Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;

45

2

- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl
oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
- R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl
oder C₁-C₄-Alkoxy;
- R⁹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder
C₃-C₄-Alkynyl;

10 sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Außerdem betrifft die Erfindung Zwischenprodukte und Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, Mittel, welche diese enthalten, sowie die Verwendung dieser Derivate oder der
15 diese Derivate enthaltende Mittel zur Schadpflanzenbekämpfung.

In WO 98/40379 werden Heteroaryl-Azol-Herbizide beschrieben. Aus WO 99/24427 sind herbizid wirkende Furanyl- und Thienyloxyazine bekannt.

20

Die herbiziden Eigenschaften der bisher bekannten Verbindungen bzw. die Verträglichkeiten gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen. Es lag daher dieser Erfindung die Auf-
gabe zugrunde, insbesondere herbizid wirksame Verbindungen mit
25 verbesserten Eigenschaften zu finden.

Demgemäß wurden die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I sowie deren herbizide Wirkung gefunden.

30 Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

35

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren oder Diastereomeregemische vor. Gegenstand der Er-
findung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren
40 als auch deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die
45 Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die

herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

Es kommen als Kationen, insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, wobei hier gewünschtenfalls ein bis vier Wasserstoffatome durch C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sein können, vorzugsweise Ammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionsalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C₁-C₄-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

Die für die Substituenten R¹-R⁹ genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkylsulfinyl-, Halogenalkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Halogenalkylsulfonyl-, Alkenyloxy-, Alkinyloxy-, Alkylamino- und Dialkylamino-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Sofern nicht anders angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf, insbesondere ein bis drei, gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner bedeuten beispielsweise:

- ♦ C₁-C₄-Alkyl: sowie die Alkylteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium und Tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium: z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl;
- ♦ C₁-C₆-Alkyl: C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl,

4

- 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Tri-
 5 methylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- ♦ C₂-C₆-Alkenyl: z.B. Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl,
 10 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl,
 15 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl,
 20 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
 25 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl,
 30 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
 35 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
- ♦ C₂-C₆-Alkynyl: z.B. Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl,
 40 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl,
 45 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl,

5

3-Methyl-1-pentynyl, 3-Methyl-4-pentynyl,
4-Methyl-1-pentynyl, 4-Methyl-2-pentynyl,
1,1-Dimethyl-2-butynyl, 1,1-Dimethyl-3-butynyl,
1,2-Dimethyl-3-butynyl, 2,2-Dimethyl-3-butynyl,
5 3,3-Dimethyl-1-butynyl, 1-Ethyl-2-butynyl, 1-Ethyl-3-butynyl,
2-Ethyl-3-butynyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propynyl;

♦ C₁-C₄-Halogenalkyl: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vorstehend ge-
nannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom
und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl,
10 Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl,
Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-
difluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,
2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-
2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluor-
15 ethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl,
3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlor-
propyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl,
3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,
2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluor-
20 methyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brom-
methyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl
und Nonafluorbutyl;

♦ C₁-C₆-Halogenalkyl: C₁-C₄-Halogenalkyl wie voranstehend ge-
25 nannt, sowie z.B. 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl,
5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl,
6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl und Dodecafluorhexyl;

♦ C₂-C₆-Halogenalkenyl: ein C₂-C₆-Alkenylrest, wie voranstehend
30 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 2-Chlorvinyl,
2-Chlorallyl, 3-Chlorallyl, 2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlor-
allyl, 2,3,3-Trichlorallyl, 2,3-Dichlorbut-2-enyl, 2-Bromvi-
nyl, 2-Bromallyl, 3-Bromallyl, 2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromal-
35 lyl, 2,3,3-Tribromallyl oder 2,3-Dibrombut-2-enyl;

♦ C₂-C₆-Halogenalkinyl: ein C₂-C₆-Alkinylrest, wie voranstehend
genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
Brom und/oder Iod substituiert ist, z.B. 1,1-Difluor-
40 prop-2-in-1-yl, 3-Iod-prop-2-in-1-yl, 4-Fluorbut-2-in-1-yl,
4-Chlorbut-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl, 4-Iod-
but-3-in-1-yl, 5-Fluorpent-3-in-1-yl, 5-Iodpent-4-in-1-yl,
6-Fluorhex-4-in-1-yl oder 6-Iodhex-5-in-1-yl;

6

- ♦ C₁-C₄-Alkoxy: sowie die Alkoxyteile von Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;
- 5
- ♦ C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methoxylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- 10
- 15
- ♦ C₃-C₆-Alkenyloxy: z.B. Prop-1-en-1-yloxy, Prop-2-en-1-yloxy, 1-Methylethenyloxy, Buten-1-yloxy, Buten-2-yloxy, Buten-3-yloxy, 1-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-prop-2-en-1-yloxy, Penten-1-yloxy, Penten-2-yloxy, Penten-3-yloxy, Penten-4-yloxy, 1-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-but-3-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yloxy, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yloxy, Hex-1-en-1-yloxy, Hex-2-en-1-yloxy, Hex-3-en-1-yloxy, Hex-4-en-1-yloxy, Hex-5-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-1-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-2-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-3-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 2-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 3-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 4-Methyl-pent-4-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-1-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-but-3-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-1-en-1-yloxy, 2-Ethyl-but-2-en-1-yloxy, 2-Ethyl-
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

but-3-en-1-yloxy, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yloxy,
1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-2-methyl-
prop-1-en-1-yloxy und 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yloxy;

- 5 ♦ C₃-C₆-Alkinyloxy: z.B. Prop-1-in-1-yloxy, Prop-2-in-1-yloxy,
But-1-in-1-yloxy, But-1-in-3-yloxy, But-1-in-4-yloxy,
But-2-in-1-yloxy, Pent-1-in-1-yloxy, Pent-1-in-3-yloxy,
Pent-1-in-4-yloxy, Pent-1-in-5-yloxy, Pent-2-in-1-yloxy,
10 Pent-2-in-4-yloxy, Pent-2-in-5-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-3-yl-
oxy, 3-Methyl-but-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-1-yloxy,
Hex-1-in-3-yloxy, Hex-1-in-4-yloxy, Hex-1-in-5-yloxy,
Hex-1-in-6-yloxy, Hex-2-in-1-yloxy, Hex-2-in-4-yloxy,
Hex-2-in-5-yloxy, Hex-2-in-6-yloxy, Hex-3-in-1-yloxy,
15 Hex-3-in-2-yloxy, 3-Methylpent-1-in-1-yloxy, 3-Methyl-
pent-1-in-3-yloxy, 3-Methyl-pent-1-in-4-yloxy, 3-Methyl-
pent-1-in-5-yloxy, 4-Methyl-pent-1-in-1-yloxy, 4-Methyl-
pent-2-in-4-yloxy und 4-Methylpent-2-in-5-yloxy;
- ♦ C₁-C₆-Halogenalkoxy: einen C₁-C₆-Alkoxyrest wie voranstehend
20 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy,
Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdi-
fluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy,
2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
25 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy,
2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluor-
ethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy,
3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluor-
propoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Tri-
30 fluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluor-
propoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy,
1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy,
4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy, Nonafluorbutoxy,
5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy,
35 Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Brom-
hexoxy, 6-Iodhexoxy und Dodecafluorhexoxy;
- ♦ C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl: durch C₁-C₆-Alkoxy wie vorstehend
40 genannt substituiertes C₁-C₄-Alkyl, also z.B. für Methoxy-
methyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl,
Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methyl-
propoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, 2-(Methoxy)ethyl,
2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl,
2-(Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methyl-
45 propoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)-
propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl, 2-(1-Methyl-
ethoxy)propyl, 2-(Butoxy)propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl,

- 2-(2-Methylpropoxy)propyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl, 3-(Ethoxy)-propyl, 3-(Propoxy)propyl, 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)-butyl, 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl, 2-(Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl, 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)-butyl, 3-(Propoxy)butyl, 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)-butyl, 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl, 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl, 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl, 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl, 4-(2-Methylpropoxy)butyl und 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;
- 15 ♦ C₁-C₆-Alkylamino: z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, 1-Methylethylamino, Butylamino, 1-Methylpropylamino, 2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, Pentylamino, 1-Methylbutylamino, 2-Methylbutylamino, 3-Methylbutylamino, 2,2-Dimethylpropylamino, 1-Ethylpropylamino, Hexylamino, 1,1-Dimethylpropylamino, 1,2-Dimethylpropylamino, 1-Methylpentylamino, 2-Methylpentylamino, 3-Methylpentylamino, 4-Methylpentylamino, 1,1-Dimethylbutylamino, 1,2-Dimethylbutylamino, 1,3-Dimethylbutylamino, 2,2-Dimethylbutylamino, 2,3-Dimethylbutylamino, 3,3-Dimethylbutylamino, 1-Ethylbutylamino, 2-Ethylbutylamino, 1,1,2-Trimethylpropylamino, 1,2,2-Trimethylpropylamino, 1-Ethyl-1-methylpropylamino oder 1-Ethyl-2-methylpropylamino;
- 30 ♦ Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino: z.B. N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Di-butylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino, N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Bu-

tyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino;

- 5 ♦ C₁-C₆-Alkylthio: z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio, 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio;
- 10
- 15
- ♦ C₁-C₆-Halogenalkylthio: einen C₁-C₆-Alkylthioest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Bromdifluormethylthio, 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio, 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio, 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio, 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio, 4-Iodobutylthio, 5-Fluorpentylthio, 5-Chlorpentylthio, 5-Brompentylthio, 5-Iodpentylthio, Undecafluorpentylthio, 6-Fluorhexylthio, 6-Chlorhexylthio, 6-Bromhexylthio, 6-Iodhexylthio und Dodecafluorhexylthio;
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- ♦ C₁-C₆-Alkylsulfinyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)-): z.B. Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylethylsulfinyl, Pentylsulfinyl, 1-Methylbutylsulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl, 3-Methylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylpropylsulfinyl, 1-Ethylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl, 1,2-Dimethylpropylsulfinyl, Hexylsulfinyl, 1-Me-
- 45

10

- thylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl, 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl, 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl, 1,3-Dimethylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl, 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl, 1-Ethylbutylsulfinyl, 2-Ethylbutylsulfinyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl;
- 10 ♦ C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl: C₁-C₆-Alkylsulfinylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylsulfinyl, Difluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Chlordifluormethylsulfinyl, Bromdifluormethylsulfinyl,
- 15 2-Fluorethylsulfinyl, 2-Chlorethylsulfinyl, 2-Bromethylsulfinyl, 2-Iodethylsulfinyl, 2,2-Difluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfinyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfinyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfinyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfinyl, Pentafluorethylsulfinyl, 2-Fluorpropylsulfinyl, 3-Fluorpropylsulfinyl, 2-Chlorpropylsulfinyl, 3-Chlorpropylsulfinyl, 2-Brompropylsulfinyl, 3-Brompropylsulfinyl, 2,2-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Dichlorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfinyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfinyl, Heptafluorpropylsulfinyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfinyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfinyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfinyl, 4-Fluorbutylsulfinyl, 4-Chlorbutylsulfinyl, 4-Brombutylsulfinyl, Nonafuorbutylsulfinyl, 5-Fluorpentylsulfinyl, 5-Chlorpentylsulfinyl, 5-Brompentylsulfinyl, 5-Iodpentylsulfinyl, Undecafluorpentylsulfinyl, 6-Fluorhexylsulfinyl, 6-Chlorhexylsulfinyl, 6-Bromhexylsulfinyl, 6-Iodhexylsulfinyl und Dodecafluorhexylsulfinyl;
- 20 35 ♦ C₁-C₆-Alkylsulfonyl (C₁-C₆-Alkyl-S(=O)₂-): z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylethylsulfonyl, Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl,
- 40 45 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethyl-

11

propylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl,
1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl-
sulfonyl;

- 5 ♦ C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₆-Alkylsulfonylrest wie
voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch
Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B.
Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethyl-
sulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl, Bromdifluormethylsulfo-
10 nyl, 2-Fluorethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethyl-
sulfonyl, 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl,
2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl,
2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl-
sulfonyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, Pentafluorethyl-
15 sulfonyl, 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl,
2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl, 2-Brompropyl-
sulfonyl, 3-Brompropylsulfonyl, 2,2-Difluorpropylsulfonyl,
2,3-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Dichlorpropylsulfonyl,
3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl,
20 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl,
1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlo-
rethylsulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl, 4-Fluor-
butylsulfonyl, 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl, No-
nafluorbutylsulfonyl, 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentyl-
25 sulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluor-
hexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und
Dodecafluorhexylsulfonyl;

In einer besonderen Ausführungsform haben die Variablen der
30 Verbindungen der Formel I folgende Bedeutungen, wobei diese für
sich allein betrachtet als auch in der Kombination miteinander
besondere Ausgestaltungen der Verbindungen der Formel I darstel-
len:

35 Bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-
Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen W, X, Y und Z CR³
bedeuten.

Bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-
40 Pyrimidine der Formel I, in der ein oder zwei der Variablen W, X,
Y, Z N bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thieny-
loxy-Pyrimidine der Formel I, in der eine der Variablen X oder Z
45 oder zwei der Variablen W und Z oder X und Y N bedeuten.

12

Insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der zwei der Variablen W, X, Y, Z, besonders bevorzugt W und Z, N bedeuten.

- 5 Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen W und Z, oder W und X, oder W und Y N bedeuten.

- Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der eine der Variablen W, X, Y, Z, besonders bevorzugt W oder Z, N bedeuten.

- Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen X
15 oder Z N bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen W, Y und Z N oder CH und X CR³ bedeuten.

20

Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen Y oder Z N, und die Variablen W und X CR³ bedeuten.

- 25 Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen W CH, Y N oder CH, Z N oder CH und X CR³ bedeuten.

- Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der die Variablen Y N und W, X, Z
30 CR³ bedeuten.

- Ebenso ganz besonders bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der W N, X CR³,
35 Y CH, Z CH bedeuten.

Ebenso ganz besonders bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der W CH, X N, Y CR³, Z CR³ bedeuten.

40

Ebenso ganz besonders bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der W CR³, X CR³, Y CH, Z N bedeuten.

- 45 Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der

13

- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor,
Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl;
5 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder
Methyl;

bedeutet.

- 10 Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-
oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

- R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl oder
C₁-C₆-Alkoxy;
15 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen wie Fluor,
Chlor oder Brom;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor oder Chlor;

bedeutet.

- 20 Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-
oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder
25 Ethoxy;
besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methoxy;
insbesondere bevorzugt Methoxy;

bedeutet.

- 30 Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-
oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

- R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
35 C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder COOR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio;
40 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie
Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder
Ethyl, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl,
Trichlormethyl oder Difluormethyl;
sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder
45 Trifluormethyl;

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

5

R² Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl oder Ethyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Difluormethyl, oder C₁-C₆-Alkoxy, wie Methoxy oder

10

Ethoxy;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy;

bedeutet.

15

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

R² Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder COOR⁷;

20

besonders bevorzugt Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio;

25

insbesondere bevorzugt Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl wie Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Difluormethyl, oder C₁-C₆-Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy;

30

sehr bevorzugt Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Methoxy;

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

35

R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder COOR⁷;

40

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, oder C₁-C₆-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Trichlormethyl oder Difluormethyl;

45

sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl;

15

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-oxy-Pyrimidine der Formel I, in der

5

R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio,
C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder COOR⁷;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano,
10 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie
Fluor, Chlor oder Brom, oder C₁-C₄-Halogenalkoxy wie
Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;
sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Difluor-
15 methoxy oder Trifluormethoxy;

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-
20 oxy-Pyrimidine der Formel I, in der jeweils unabhängig voneinan-
der

R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
25 C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenal-
kylsulfonyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
30 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie
Fluor, Chlor oder Brom, C₁-C₆-Halogenalkyl, wie Tri-
fluormethyl, Trichlormethyl oder Difluormethyl,
C₁-C₆-Alkylsulfonyl, wie Methylsulfonyl oder Ethyl-
sulfonyl, oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, wie Tri-
35 fluormethylsulfonyl, Trichlormethylsulfonyl oder Di-
fluormethylsulfonyl;
sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Trifluor-
methyl oder Methylsulfonyl;

40 bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyl-
oxy-Pyrimidine der Formel I, in der jeweils unabhängig vonein-
ander

45

16

- 5 R^4, R^5, R^6 Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl oder C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl;
- 10 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, C_1-C_6 -Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, wie Trifluormethylsulfonyl, Trichlormethylsulfonyl oder Difluormethylsulfonyl;
- 15 sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Methylsulfonyl;

bedeuten.

- 20 Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der R^6 Wasserstoff und jeweils unabhängig voneinander
- 25 R^4, R^5 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl oder C_1-C_6 -Halogenalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl;

30 bedeuten.

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft und mit R^4 und R^5 in 4 bzw. 5-Position substituiert ist.

Ebenso insbesondere bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft und mit R^4 und R^5 in 4 bzw. 5-Position substituiert ist.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der R^5 und R^6 Wasserstoff und

17

R⁴ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy;
besonders bevorzugt Halogen oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
sehr bevorzugt Fluor, Chlor oder Trifluormethyl;

5

bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der R⁵ und R⁶ Wasserstoff und

10

R⁴ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy;
besonders bevorzugt Halogen;
sehr bevorzugt Fluor oder Chlor;

15 bedeutet.

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst ver-

20 knüpft und mit R⁴ in 5-Position substituiert ist.

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst ver-

25 knüpft ist, R⁵ und R⁶ Wasserstoff bedeuten und der Thienylrest in 5-Position mit R⁴ substituiert ist, wobei

R⁴ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, Trichlormethyl, Difluormethyl, Monofluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

30 besonders bevorzugt Halogen, Trichlormethyl, Difluormethyl, Monofluormethyl; Difluormethoxy oder Trifluormethoxy, sehr bevorzugt Fluor, Chlor, Trichlormethyl, Difluormethyl, Monofluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy;

35 bedeutet.

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst ver-

40 knüpft und mit R⁴ in 5-Position substituiert ist.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der

45 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

18

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder COOR⁷;

5 bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der

10 R¹ Wasserstoff; und

R² Halogen, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder COOR⁷;

bedeutet.

15 Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der

R¹ C₁-C₆-Alkoxy;

besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder

20 Ethoxy;

insbesondere bevorzugt Methoxy; und

R² Wasserstoff

bedeutet.

25

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkoxy;

30 besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,

wie z.B. Methoxy oder Ethoxy;

insbesondere bevorzugt Wasserstoff oder Methoxy; und

R² Wasserstoff

35 bedeutet.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist und

40 die Variablen Y oder Z N, und W und X CR³ bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist und

45 die Variablen W CR³, Y N oder CR³, Z N oder CR³, und X CR³ bedeuten.

19

Insbesondere ebenso bevorzugt sind die N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I, in der Thienylrest in 3-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist und mit R⁴ in 5-Position substituiert ist, wobei

- R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, oder C₁-C₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, insbesondere bevorzugt Methyl;
- R² Wasserstoff;
- R⁴ C₁-C₆-Halogenalkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl oder Difluormethyl;
- R⁵, R⁶ Wasserstoff;
- und die Variablen W CR³, X CR³, Y CH, und Z N bedeuten; wobei
- R³ Wasserstoff oder Halogen, bevorzugt Wasserstoff oder Chlor, insbesondere bevorzugt Chlor;

bedeutet.

- Außerordentlich bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia (mit X = C-CF₃, R⁴ = 5-CF₃, R⁵ = H, R⁶ = H; der Thienylrest ist in 3-Position über ein Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft), insbesondere die Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 der Tabelle 1, wobei die Definitionen der Variablen W, Y, Z, R¹ und R² nicht nur in Kombination miteinander, sondern auch jeweils für sich allein betrachtet für die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besondere Rolle spielen.

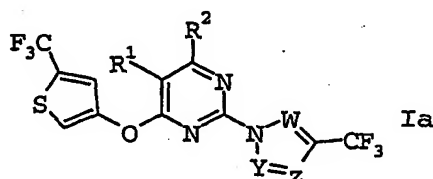


Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ²	W	Y	Z
Ia.1	H	H	CH	CH	CH
Ia.2	H	H	N	CH	CH
Ia.3	H	H	CH	N	CH

20

	Nr.	R ¹	R ²	W	Y	Z
5	Ia.4	H	H	CH	CH	N
	Ia.5	H	H	N	CH	N
	Ia.6	H	H	N	N	N
	Ia.7	CH ₃	CH ₃	CH	CH	CH
	Ia.8	CH ₃	CH ₃	N	CH	CH
10	Ia.9	CH ₃	CH ₃	CH	N	CH
	Ia.10	CH ₃	CH ₃	CH	CH	N
	Ia.11	CH ₃	CH ₃	N	CH	N
	Ia.12	CH ₃	CH ₃	N	N	N
	Ia.13	H	OCH ₃	CH	CH	CH
15	Ia.14	H	OCH ₃	N	CH	CH
	Ia.15	H	OCH ₃	CH	N	CH
	Ia.16	H	OCH ₃	CH	CH	N
	Ia.17	H	OCH ₃	N	CH	N
	Ia.18	H	OCH ₃	N	N	N
20	Ia.19	H	CN	CH	CH	CH
	Ia.20	H	CN	N	CH	CH
	Ia.21	H	CN	CH	N	CH
	Ia.22	H	CN	CH	CH	N
	Ia.23	H	CN	N	CH	N
25	Ia.24	H	CN	N	N	N
	Ia.25	H	SCH ₃	CH	CH	CH
	Ia.26	H	SCH ₃	N	CH	CH
	Ia.27	H	SCH ₃	CH	N	CH
	Ia.28	H	SCH ₃	CH	CH	N
30	Ia.29	H	SCH ₃	N	CH	N
	Ia.30	H	SCH ₃	N	N	N
	Ia.31	H	CF ₃	CH	CH	CH
	Ia.32	H	CF ₃	N	CH	CH
	Ia.33	H	CF ₃	CH	N	CH
35	Ia.34	H	CF ₃	CH	CH	N
	Ia.35	H	CF ₃	N	CH	N
	Ia.36	H	CF ₃	N	N	N
	Ia.37	H	Cl	CH	CH	CH
	Ia.38	H	Cl	N	CH	CH
40	Ia.39	H	Cl	CH	N	CH
	Ia.40	H	Cl	CH	CH	N
	Ia.41	H	Cl	N	CH	N
	Ia.42	H	Cl	N	N	N
	Ia.43	H	Br	CH	CH	CH
45	Ia.44	H	Br	N	CH	CH
	Ia.45	H	Br	CH	N	CH
	Ia.46	H	Br	CH	CH	N
	Ia.47	H	Br	N	CH	N
	Ia.48	H	Br	N	N	N
50	Ia.49	H	F	CH	CH	CH
	Ia.50	H	F	N	CH	CH
	Ia.51	H	F	CH	N	CH
	Ia.52	H	F	CH	CH	N
	Ia.53	H	F	N	CH	N

21

	Nr.	R ¹	R ²	W	Y	Z
	Ia.54	H	F	N	N	N
	Ia.55	H	CH ₂ OCH ₃	CH	CH	CH
5	Ia.56	H	CH ₂ OCH ₃	N	CH	CH
	Ia.57	H	CH ₂ OCH ₃	CH	N	CH
	Ia.58	H	CH ₂ OCH ₃	CH	CH	N
	Ia.59	H	CH ₂ OCH ₃	N	CH	N
	Ia.60	H	CH ₂ OCH ₃	N	N	N
10	Ia.61	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CH	CH	CH
	Ia.62	H	CO ₂ C ₂ H ₅	N	CH	CH
	Ia.63	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CH	N	CH
	Ia.64	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CH	CH	N
	Ia.65	H	CO ₂ C ₂ H ₅	N	CH	N
	Ia.66	H	CO ₂ C ₂ H ₅	N	N	N
15	Ia.67	CH ₃	H	CH	CH	CH
	Ia.68	CH ₃	H	N	CH	CH
	Ia.69	CH ₃	H	CH	N	CH
	Ia.70	CH ₃	H	CH	CH	N
	Ia.71	CH ₃	H	N	CH	N
	Ia.72	CH ₃	H	N	N	N
20	Ia.73	H	CH ₃	CH	CH	CH
	Ia.74	H	CH ₃	N	CH	CH
	Ia.75	H	CH ₃	CH	N	CH
	Ia.76	H	CH ₃	CH	CH	N
	Ia.77	H	CH ₃	N	CH	N
25	Ia.78	H	CH ₃	N	N	N
	Ia.79	C ₂ H ₅	H	CH	CH	CH
	Ia.80	C ₂ H ₅	H	N	CH	CH
	Ia.81	C ₂ H ₅	H	CH	N	CH
	Ia.82	C ₂ H ₅	H	CH	CH	N
	Ia.83	C ₂ H ₅	H	N	CH	N
30	Ia.84	C ₂ H ₅	H	N	N	N
	Ia.85	CF ₃	H	CH	CH	CH
	Ia.86	CF ₃	H	N	CH	CH
	Ia.87	CF ₃	H	CH	N	CH
	Ia.88	CF ₃	H	CH	CH	N
35	Ia.89	CF ₃	H	N	CH	N
	Ia.90	CF ₃	H	N	N	N
	Ia.91	Cl	H	CH	CH	CH
	Ia.92	Cl	H	N	CH	CH
	Ia.93	Cl	H	CH	N	CH
	Ia.94	Cl	H	CH	CH	N
40	Ia.95	Cl	H	N	CH	N
	Ia.96	Cl	H	N	N	N
	Ia.97	H ₃ CO	H	CH	CH	CH
	Ia.98	H ₃ CO	H	N	CH	CH
	Ia.99	H ₃ CO	H	CH	N	CH
45	Ia.100	H ₃ CO	H	CH	CH	N
	Ia.101	H ₃ CO	H	N	CH	N
	Ia.102	H ₃ CO	H	N	N	N
	Ia.103	H	H	N	N	CH

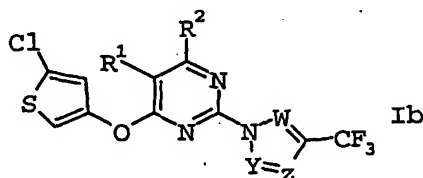
22

Nr.	R ¹	R ²	W	Y	Z
Ia.104	CH ₃	CH ₃	N	N	CH
Ia.105	H	OCH ₃	N	N	CH
Ia.106	H	CN	N	N	CH
Ia.107	H	SCH ₃	N	N	CH
Ia.108	H	CF ₃	N	N	CH
Ia.109	H	Cl	N	N	CH
Ia.110	H	Br	N	N	CH
Ia.111	H	F	N	N	CH
Ia.112	H	CH ₂ OCH ₃	N	N	CH
Ia.113	H	CO ₂ C ₂ H ₅	N	N	CH
Ia.114	CH ₃	H	N	N	CH
Ia.115	H	CH ₃	N	N	CH
Ia.116	C ₂ H ₅	H	N	N	CH
Ia.117	CF ₃	H	N	N	CH
Ia.118	Cl	H	N	N	CH
Ia.119	H ₃ CO	H	N	N	CH
Ia.120	H	H	CH	N	CCH ₃
Ia.121	H	H	CCl	CH	N

20 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ib, insbesondere die Verbindungen Ib.1 bis Ib.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß R⁴ für Chlor steht.

25

30



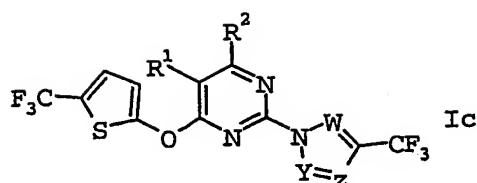
35 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ic, insbesondere die Verbindungen Ic.1 bis Ic.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

40

45

23

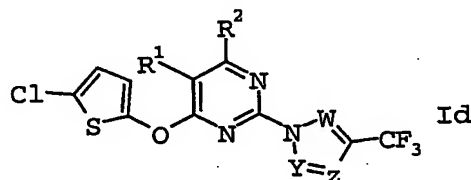
5



10 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Id, insbesondere die Verbindungen Id.1 bis Id.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß R⁴ Chlor ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

15

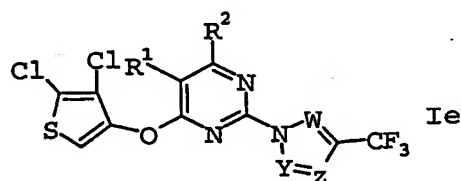
20



25 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ie, insbesondere die Verbindungen Ie.1 bis Ie.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 5-Position und R⁵ in 4-Position Chlor sind.

30

35

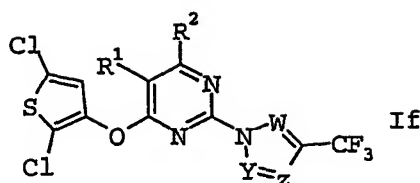


40 If, insbesondere die Verbindungen If.1 bis If.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß R⁴ in 5-Position und R⁵ in 2-Position Chlor sind.

45

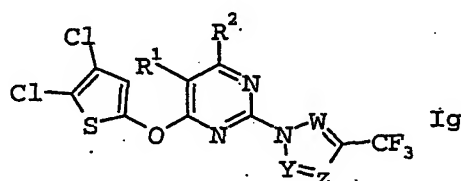
24

5



10 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ig, insbesondere die Verbindungen Ig.1 bis Ig.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß R^4 in 5-Position und R^5 in 4-Position Chlor sind und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist

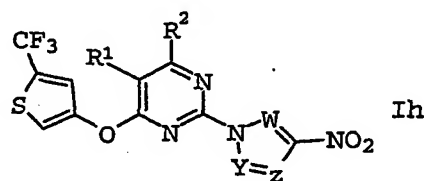
20



25

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ih, insbesondere die Verbindungen Ih.1 bis Ih.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X $C-NO_2$ ist.

30



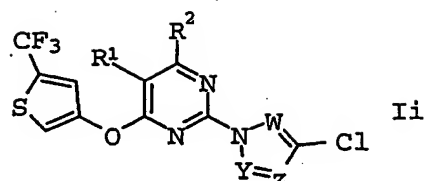
35

40 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ii, insbesondere die Verbindungen Ii.1 bis Ii.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X $C-Cl$ ist.

45

25

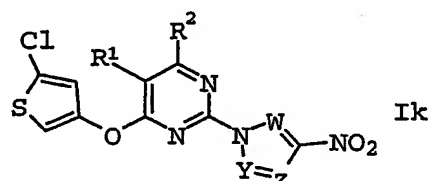
5



10 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ik, insbesondere die Verbindungen Ik.1 bis Ik.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X NO₂ ist und für R⁴ für Chlor steht.

15

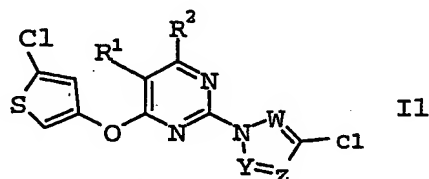
20



25 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Il, insbesondere die Verbindungen Il.1 bis Il.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X C-Cl ist und für R⁴ für Chlor steht.

30

35

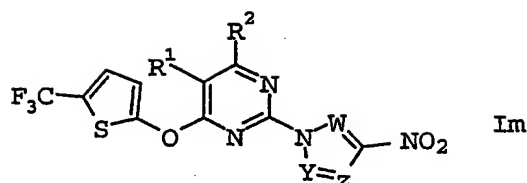


40 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Im, insbesondere die Verbindungen Im.1 bis Im.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X C-NO₂ ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

45

26

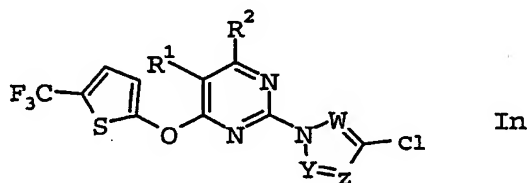
5



10 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel In, insbesondere die Verbindungen In.1 bis In.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X C-Cl ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

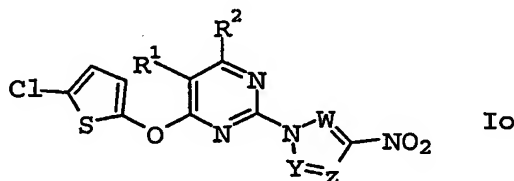
15

20



25 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Io, insbesondere die Verbindungen Io.1 bis Io.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X C-NO₂ ist, R⁴ für Chlor steht und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

35



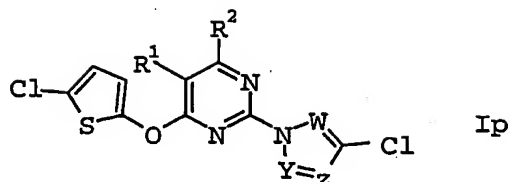
40

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ip, insbesondere die Verbindungen Ip.1 bis Ip.121, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.121 dadurch unterscheiden, daß X C-Cl ist, R⁴ für Chlor steht und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

45

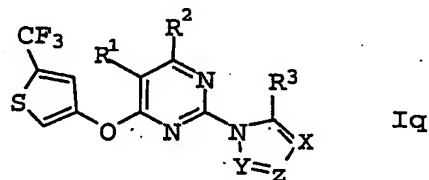
27

5



- 10 Außerdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Iq (mit W C-CR³, R⁴ 5-CF₃, R⁵ H, R⁶ H; der Thienylrest ist in 3-Position über ein Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft), insbesondere die Verbindungen Iq.1 bis Iq.205 der Tabelle 2, wobei die Definitionen der Variablen X, Y, Z, R¹, R² und R³ nicht nur in
- 15 Kombination miteinander, sondern auch jeweils für sich allein betrachtet für die erfindungsgemäßen Verbindungen eine besondere Rolle spielen.

20



25

Tabelle 2

30	Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z
	Iq.1	H	H	CF ₃	CH	CH	CH
	Iq.2	H	H	CF ₃	CH	N	CH
	Iq.3	H	H	CF ₃	CH	CH	N
35	Iq.4	H	H	CF ₃	N	CH	CH
	Iq.5	H	H	CF ₃	N	CH	N
	Iq.6	H	H	CF ₃	CH	N	N
	Iq.7	H	H	CF ₃	N	N	CH
40	Iq.8	H	H	CF ₃	N	N	N
	Iq.9	H	H	CN	CH	CH	CH
	Iq.10	H	H	CN	CH	N	CH
	Iq.11	H	H	CN	CH	CH	N
45	Iq.12	H	H	CN	N	CH	CH
	Iq.13	H	H	CN	N	CH	N
	Iq.14	H	H	CN	CH	N	N

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z
5	Iq.15	H	H	CN	N	N	CH
	Iq.16	H	H	CN	N	N	N
	Iq.17	H	H	C(=O)CF ₃	CH	CH	CH
	Iq.18	H	H	C(=O)CF ₃	CH	N	CH
	Iq.19	H	H	C(=O)CF ₃	CH	CH	N
10	Iq.20	H	H	C(=O)CF ₃	N	CH	CH
	Iq.21	H	H	C(=O)CF ₃	N	CH	N
	Iq.22	H	H	C(=O)CF ₃	CH	N	N
	Iq.23	H	H	C(=O)CF ₃	N	N	CH
	Iq.24	H	H	C(=O)CF ₃	N	N	N
15	Iq.25	H	H	CH ₃	CH	CCH ₃	CH
	Iq.26	H	H	CH ₃	N	CCH ₃	N
	Iq.27	H	H	CH ₃	N	CCH ₃	CH
	Iq.28	H	H	Cl	CH	CCl	CH
	Iq.29	H	H	Cl	N	CCl	N
20	Iq.30	H	H	Cl	N	CCl	CH
	Iq.31	H	H	Br	C-tC ₄ H ₉	N	N
	Iq.32	H	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH	CH
	Iq.33	H	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH	N
	Iq.34	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH	CH	CH
25	Iq.35	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH	N	CH
	Iq.36	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH	CH	N
	Iq.37	CH ₃	CH ₃	CF ₃	N	CH	CH
	Iq.38	CH ₃	CH ₃	CF ₃	N	CH	N
	Iq.39	CH ₃	CH ₃	CF ₃	CH	N	N
30	Iq.40	CH ₃	CH ₃	CF ₃	N	N	CH
	Iq.41	CH ₃	CH ₃	CF ₃	N	N	N
	Iq.42	CH ₃	CH ₃	CN	CH	CH	CH
	Iq.43	CH ₃	CH ₃	CN	CH	N	CH
	Iq.44	CH ₃	CH ₃	CN	CH	CH	N
35	Iq.45	CH ₃	CH ₃	CN	N	CH	CH
	Iq.46	CH ₃	CH ₃	CN	N	CH	N
	Iq.47	CH ₃	CH ₃	CN	CH	N	N
	Iq.48	CH ₃	CH ₃	CN	N	N	CH
	Iq.49	CH ₃	CH ₃	CN	N	N	N
40	Iq.50	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	CH	CH
	Iq.51	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	N	CH
	Iq.52	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	CH	N

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z
5	Iq. 53	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	CH
	Iq. 54	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	CH
	Iq. 55	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	N
	Iq. 56	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	N
	Iq. 57	CH ₃	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	N
10	Iq. 58	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	CCH ₃
	Iq. 59	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	CCH ₃
	Iq. 60	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	CCH ₃
	Iq. 61	CH ₃	CH ₃	Cl	CH	CCl
	Iq. 62	CH ₃	CH ₃	Cl	N	CCl
15	Iq. 63	CH ₃	CH ₃	Cl	N	CCl
	Iq. 64	CH ₃	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	N
	Iq. 65	CH ₃	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 66	CH ₃	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 67	CH ₃	H	CF ₃	CH	CH
20	Iq. 68	CH ₃	H	CF ₃	CH	N
	Iq. 69	CH ₃	H	CF ₃	CH	CH
	Iq. 70	CH ₃	H	CF ₃	N	CH
	Iq. 71	CH ₃	H	CF ₃	N	CH
	Iq. 72	CH ₃	H	CF ₃	CH	N
25	Iq. 73	CH ₃	H	CF ₃	N	N
	Iq. 74	CH ₃	H	CF ₃	N	N
	Iq. 75	CH ₃	H	CN	CH	CH
	Iq. 76	CH ₃	H	CN	CH	N
	Iq. 77	CH ₃	H	CN	N	CH
30	Iq. 78	CH ₃	H	CN	N	CH
	Iq. 79	CH ₃	H	CN	CH	N
	Iq. 80	CH ₃	H	CN	CH	N
	Iq. 81	CH ₃	H	CN	N	N
	Iq. 82	CH ₃	H	CN	N	N
35	Iq. 83	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	CH
	Iq. 84	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	N
	Iq. 85	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	CH
	Iq. 86	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	CH
	Iq. 87	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N
40	Iq. 88	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	N
	Iq. 89	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N
	Iq. 90	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N
	Iq. 91	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N
	Iq. 92	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N

30

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z
5	Iq. 91	CH ₃	H	CH ₃	CH	CCH ₃	CH
	Iq. 92	CH ₃	H	CH ₃	N	CCH ₃	N
	Iq. 93	CH ₃	H	CH ₃	N	CCH ₃	CH
	Iq. 94	CH ₃	H	Cl	CH	CCl	CH
	Iq. 95	CH ₃	H	Cl	N	CCl	N
10	Iq. 96	CH ₃	H	Cl	N	CCl	CH
	Iq. 97	CH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	N	N
	Iq. 98	CH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH	CH
	Iq. 99	CH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH	N
	Iq. 100	H	CH ₃	CF ₃	CH	CH	CH
15	Iq. 101	H	CH ₃	CF ₃	CH	N	CH
	Iq. 102	H	CH ₃	CF ₃	CH	CH	N
	Iq. 103	H	CH ₃	CF ₃	N	CH	CH
	Iq. 104	H	CH ₃	CF ₃	N	CH	N
	Iq. 105	H	CH ₃	CF ₃	CH	N	N
20	Iq. 106	H	CH ₃	CF ₃	N	N	CH
	Iq. 107	H	CH ₃	CF ₃	N	N	N
	Iq. 108	H	CH ₃	CN	CH	CH	CH
	Iq. 109	H	CH ₃	CN	CH	N	CH
	Iq. 110	H	CH ₃	CN	CH	CH	N
25	Iq. 111	H	CH ₃	CN	N	CH	CH
	Iq. 112	H	CH ₃	CN	N	CH	N
	Iq. 113	H	CH ₃	CN	CH	N	N
	Iq. 114	H	CH ₃	CN	N	N	CH
	Iq. 115	H	CH ₃	CN	N	N	N
30	Iq. 116	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	CH	CH
	Iq. 117	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	N	CH
	Iq. 118	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	CH	N
	Iq. 119	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	CH	CH
	Iq. 120	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	CH	N
35	Iq. 121	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	CH	N	N
	Iq. 122	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	N	CH
	Iq. 123	H	CH ₃	C(=O)CF ₃	N	N	N
	Iq. 124	H	CH ₃	CH ₃	CH	CCH ₃	CH
	Iq. 125	H	CH ₃	CH ₃	N	CCH ₃	N
40	Iq. 126	H	CH ₃	CH ₃	N	CCH ₃	CH
	Iq. 127	H	CH ₃	Cl	CH	CCl	CH
	Iq. 128	H	CH ₃	Cl	N	CCl	N

31

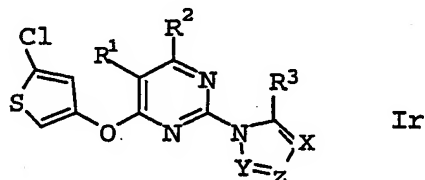
Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z
5	Iq. 129	H	CH ₃	Cl	N	CCl
	Iq. 130	H	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	N
	Iq. 131	H	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 132	H	CH ₃	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 133	OCH ₃	H	CF ₃	CH	CH
10	Iq. 134	OCH ₃	H	CF ₃	CH	N
	Iq. 135	OCH ₃	H	CF ₃	CH	CH
	Iq. 136	OCH ₃	H	CF ₃	N	CH
	Iq. 137	OCH ₃	H	CF ₃	N	CH
	Iq. 138	OCH ₃	H	CF ₃	CH	N
15	Iq. 139	OCH ₃	H	CF ₃	N	N
	Iq. 140	OCH ₃	H	CF ₃	N	N
	Iq. 141	OCH ₃	H	CN	CH	CH
	Iq. 142	OCH ₃	H	CN	CH	N
	Iq. 143	OCH ₃	H	CN	CH	CH
20	Iq. 144	OCH ₃	H	CN	N	CH
	Iq. 145	OCH ₃	H	CN	N	CH
	Iq. 146	OCH ₃	H	CN	CH	N
	Iq. 147	OCH ₃	H	CN	N	N
	Iq. 148	OCH ₃	H	CN	N	CH
25	Iq. 149	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	CH
	Iq. 150	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	N
	Iq. 151	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	CH
	Iq. 152	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	CH
	Iq. 153	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	CH
30	Iq. 154	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	N
	Iq. 155	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	N
	Iq. 156	OCH ₃	H	C(=O)CF ₃	N	CH
	Iq. 157	OCH ₃	H	CH ₃	CH	CH
	Iq. 158	OCH ₃	H	CH ₃	N	CH
35	Iq. 159	OCH ₃	H	CH ₃	N	CH
	Iq. 160	OCH ₃	H	Cl	CH	CCl
	Iq. 161	OCH ₃	H	Cl	N	CCl
	Iq. 162	OCH ₃	H	Cl	N	CH
	Iq. 163	OCH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	N
40	Iq. 164	OCH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 165	OCH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	CH
	Iq. 165	OCH ₃	H	Br	C-tC ₄ H ₉	N

32

Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ir, insbesondere die Verbindungen Ir.1 bis Ir.165, die sich von den entsprechenden Verbindungen Iq.1 bis Iq.165 dadurch unterscheiden, daß R^4 für Chlor steht.

5

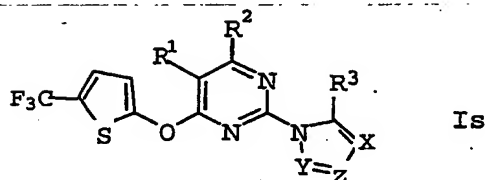
10



15 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Is, insbesondere die Verbindungen Is.1 bis Is.165, die sich von den entsprechenden Verbindungen Iq.1 bis Iq.165 dadurch unterscheiden, daß der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

20

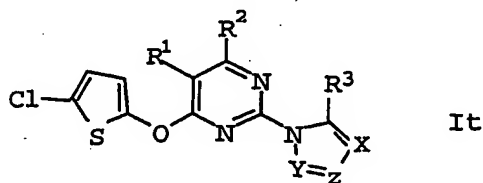
25



30 Ebenso außerordentlich bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, insbesondere die Verbindungen It.1 bis It.165, die sich von den entsprechenden Verbindungen Iq.1 bis Iq.165 dadurch unterscheiden, daß R^4 Chlor ist und der Thienylrest in 2-Position über das Sauerstoffatom mit dem Pyrimidingerüst verknüpft ist.

35

40



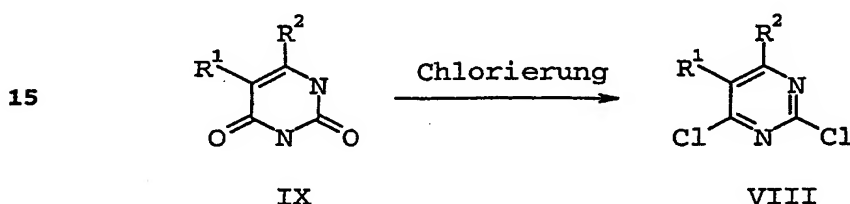
45

33

Die N-heterocyclisubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I sind auf verschiedene Art und Weise erhältlich, beispielsweise nach folgenden Verfahren.

5 Verfahren A

Dihaloheterocyclen der Formel VIII erhält man beispielsweise ausgehend von Dicarboxylheterocyclen, welche mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt werden. Dichloroheterocyclen der Formel VIII
10 können auch käuflich erworben werden.



20

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25 °C bis 130 °C in Gegenwart einer Base [vgl. Advances in Heterocyclic Chemistry, Hrsg. A. R. Katritzky, 1993, 58, 301-305; Heterocyclic Compounds, Hrsg. R. C. Ederfield, 1057, 6, 265-270].

25

Geeignete Chlorierungsmittel sind beispielsweise Phosphoroxychlorid, in Substanz oder in Anwesenheit eines Lösungsmittels oder Sulforylchlorid.

30 Als Basen kommen allgemein organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin, N,N-Dimethylanilin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt wird N,N-Dime-
35 thylanilin.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

40

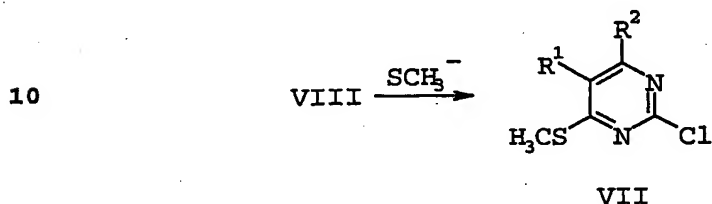
Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann vorteilhaft sein, das Chlorierungsmittel in einem Überschuß bezogen auf IX einzusetzen.

45 Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe sind in der Literatur bekannt, können in Analogie zu literaturbekannten Methoden hergestellt werden [E. Larsen et al.,

34

Synthesis 1995, 8, 934-936; JP-56139467; Organic Synthesis 1943, II, 422] oder sind käuflich erwerbbar.

Anschließend werden die Dihaloheterocyclen der Formel VIII mit 5 Natrium- oder Kaliummethylmercaptan zu Pyrimidinen der Formel VII umgesetzt.



15

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 °C bis 80 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. WO 98/40379].

20 Geeignete Lösungsmittel sind Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran. Bevorzugt ist Tetrahydrofuran.

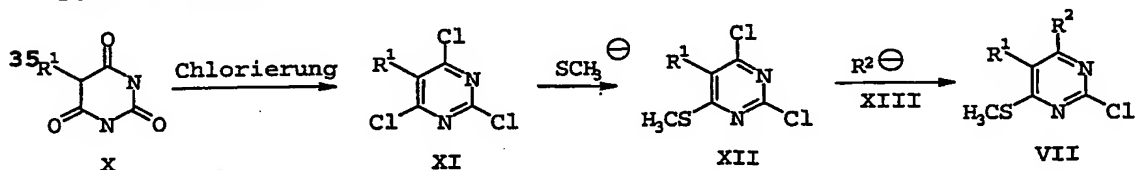
Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

25

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt.

Das Mercaptan kann auch in situ durch die Umsetzung des entsprechenden Alkoholats mit Methylthiol in Methanol bei Raumtemperatur erzeugt werden [Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1942, 61, 291].

Pyrimidine der Formel VII können auch auf folgendem Weg hergestellt werden:



40 Käuflich zu erwerbende Tricarboxylverbindungen der Formel X werden mit Chlorierungsreagenzien, wie z.B. Phosphoroxychlorid, Sulforylchlorid oder Benzolphosphonsäuredichlorid in Gegenwart einer organischen Base, wie z.B. Triethylamin oder N,N-Dimethylaminopyridin, zum entsprechenden Trichloropyrimidin umgesetzt [vgl. DE 196 51 310, M. M. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5481].

45

35

Anschließend setzt man die Trichloroverbindung der Formel XI mit einem Äquivalent Natrium- oder Kaliummercaptan in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan bei Temperaturen zwischen 0 °C und 80 °C zum entsprechenden Thioether der Formel XII um. Dabei kann das Mercaptan auch wie oben beschrieben in situ erzeugt werden.

Der Thioether der Formel XII wird dann mit einem Äquivalent des entsprechenden Nucleophils $R^2\ominus$ der Formel XIII umgesetzt. Für R^2 =
 10 Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Halogenalkylthio werden die entsprechenden Alkohole, Amine, Thiole gegebenenfalls unter dem Einfluß einer Base, wie z.B. einem Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonat oder einem entsprechenden Hydroxid, in einem inerten or-
 15 ganischen Lösungsmittel, wie z.B. Tetrahydrofuran, Acetonitril oder N,N-Dimethylformamid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 130 °C zu Pyrimidinen der Formel VII umgesetzt [J. March, Advanced organic chemistry 1992, 641 f.].

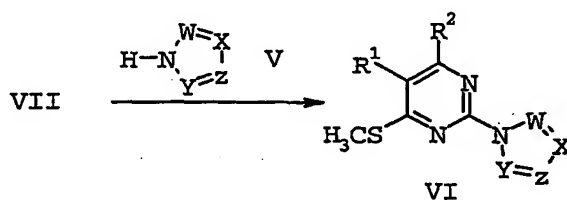
20 Im Falle von R^2 =Halogen oder Cyano werden die entsprechenden Metallsalze R^2 -M eingesetzt.

Im Falle von R^2 = Alkyl werden die entsprechenden metallorganischen Verbindungen wie Grignard oder Organo-Lithium-Verbindungen einge-
 25 setzt.

Die auf diesen Wegen erhaltenen Pyrimidine der Formel VII setzt man mit Azolen der Formel V zu N-heterocyclylsubstituierten Pyrimidinen der Formel VI um:

30

35



40 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 °C bis 130 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. WO 98/40379].

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Ether wie Diethyl-
 45 ether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril,

36

Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Bevorzugt ist Dimethylformamid.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkali-
5 metall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und
10 Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat in Betracht. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate, z.B. Kaliumcarbonat.

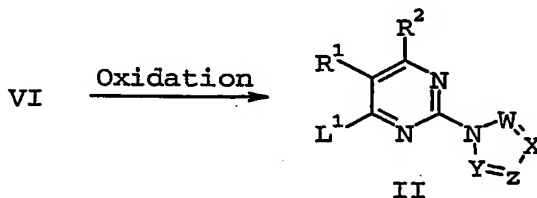
Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen oder im
15 Überschuß eingesetzt.

Des weiteren kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart katalytischer Menge, z.B. 0.1 Äq., einer Base wie z.B. DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) durchzuführen (vgl. J.A. Lin, E.W.
20 McLean, J.L. Kelley, J.Chem.Soc., Chem. Comm. 1994, 8, 913-914.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt.

25 Dann werden die N-heterocyclisubstituierten Pyrimidine der Formel VI mit einem Oxidationsmittel zu Verbindungen der Formel II umgesetzt:

30



35

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 °C bis 60 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. J
40 March, Advanced Organic Chemistry, 1992, 1201-1203.].

L¹ steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe, z.B. Alkylsulfonyl, bevorzugt Methylsulfonyl.

45

Geeignete Oxidationsmittel sind Metachlorperbenzoesäure, Wasserstoffperoxid, Natriumperiodat oder Oxon®. Bevorzugt ist Metachlorperbenzoesäure.

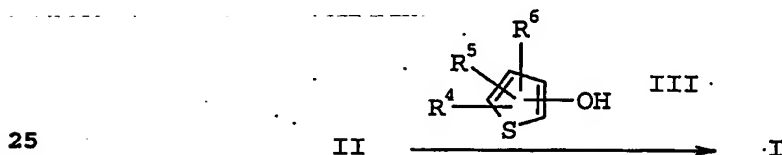
- 5 Es kann von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Natriumwolframat, durchzuführen.

Geeignete Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann vorteilhaft sein, das Oxidationsmittel in einem Überschuß bezogen auf VI einzusetzen.

Anschließend setzt man die Verbindungen der Formel II mit einem Thiophenderivat der Formel III zu N-heterocyclisubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinen der Formel I um:

20



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 °C bis 130 °C, vorzugsweise 25 °C bis 40 °C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. WO 98/40379]

Geeignete Lösungsmittel sind Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Dimethylformamid.

- 40 Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid,
- 45 Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie

Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, in Betracht. Besonders bevorzugt werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate.

5 Die Basen werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt.

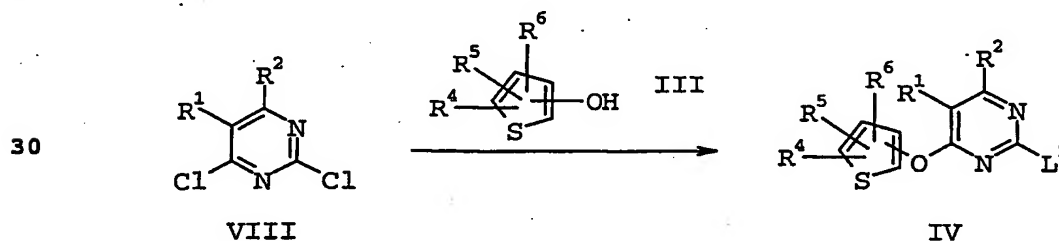
Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt.

- 10 Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Das Reaktionsgemisch wird z.B. mit verdünnter Mineralsäure, wie 5 %ige Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid, Essigsäureethylester extrahiert. Der organische Extrakt kann mit 5-10%iger Alkali-
- 15 carbonatlösung, z.B. Natriumcarbonat-, Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wäßrige Phase wird angesäuert und der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingeeignet.

20 Verfahren B

Dichloroheterocyclen der Formel VIII werden mit Thiophenderivaten der Formel III zu Thienyloxy-Pyrimidinderivaten der Formel IV umgesetzt:

25

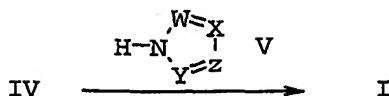


35 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Bedingungen wie sie zuvor bei der Umsetzung von II zu I beschrieben wurden.

- L² steht für eine Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy oder Tri-
- 40 alkylammonium, bevorzugt sind Chlor, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy.

Anschließend setzt man die Thienyloxy-Pyrimidinderivate der Formel IV mit Azolen der Formel V zu N-heterocyclisubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinen der Formel I um:

45



Diese Umsetzung erfolgt in Gegenwart einer Base üblicherweise bei Bedingungen wie sie zuvor bei der Umsetzung von VII zu VI beschrieben wurden.

Beispielsweise kann die Umsetzung wie folgt durchgeführt werden:

Bei Pyrazolen und Imidazolen in Gegenwart einer Base wie z.B. Kaliumcarbonat in Dimethylformamid;

bei Pyrrolen in Gegenwart einer Base wie z.B. Kalium-tert.-butylat und DABCO in Tetrahydrofuran;

bei Triazolen in Gegenwart einer Base wie z.B. Kaliumcarbonat und DABCO in Acetonitril.

Daneben kann diese Umsetzung auch palladiumkatalysiert erfolgen. Dann erfolgt die Umsetzung üblicherweise bei Temperaturen von 25 °C bis 130 °C in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. J. F. Hartwig et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 827-828; S. L. Buchwald et al., J. Organomet. Chem. 1999, 576, 125-146].

Als Katalysatoren eignen sich z.B. Palladiumligandkomplexe, in denen das Palladium in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, metallisches Palladium, das gegebenenfalls auf einen Träger aufgezogen wurde und vorzugsweise Palladium(II)salze. Die Umsetzung mit Palladium(II)salzen und metallischem Palladium wird vorzugsweise in Gegenwart von Komplexliganden durchgeführt.

Als Palladium(0)komplexligand kommen beispielsweise Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, Palladium(diphenylphosphinoferrocen)dichlorid $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ oder Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ in Frage.

Als Palladium(II)salze eignen sich beispielsweise Palladiumacetat und Palladiumchlorid. Bevorzugt wird in Gegenwart von Komplexliganden wie beispielsweise Triphenylphosphan gearbeitet.

Die Herstellung der komplexen Palladiumsalze kann in an sich bekannter Weise ausgehend von kommerziell erhältlichen Palladiumsalzen wie Palladiumdichlorid oder Palladiumdiacetat und den ent-

40

sprechenden Phosphanen wie z.B. Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan erfolgen. Ein Großteil der komplexierten Palladiumsalze ist auch kommerziell erhältlich. Bevorzugte Palladiumsalze sind [(R)(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl]palladium(II)chlorid, Bis(triphenylphosphano)palladium(II)acetat und insbesondere Bis(triphenylphosphano)palladium(II)chlorid.

Der Palladiumkatalysator wird in der Regel in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Mol%, bevorzugt 1-3 Mol%, eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, sowie Dimethylformamid.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-butylat und Dimethoxymagnesium.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, V in einem Überschuß bezogen auf IV einzusetzen.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise zum Produkt hin erfolgen.

40

Verfahren C

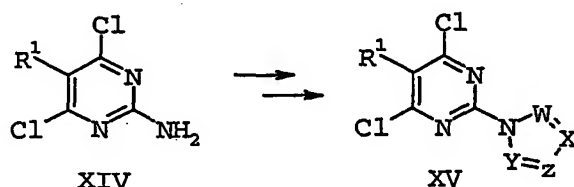
Es ist ebenso möglich den Stickstoffheterocyclus direkt aus einem entsprechenden Aminopyrimidin aufzubauen. Man erhält dann N-heterocyclisubstituierte Pyrimidine, welche anschließend gemäß der zuvor dargestellten Reaktionen weiter modifiziert werden können. Diese Variante C wird exemplarisch an einem Aminopyrimidin der

41

Formel XIV dargestellt, aus dessen Umsetzung man N-heterocyclyl-substituierte Pyrimidine der Formel XV erhält. Der Aufbau des Heterocyclus kann aber auf einer anderen Stufe der oben dargestellten Varianten A oder B erfolgen.

5

10



15 Die nachstehend genannten Reaktionen sind literaturbekannt und werden unter anderem beschrieben in T. Eicher, S. Hauptmann, The Chemistry of Heterocycles; J. A. Joule, K. Mills, Heterocyclic Chemistry.

20 Pyrrolderivate können dargestellt werden, indem man in einer Paal-Knorr-Synthese das entsprechende primäre Amin mit einer Dicarboxylverbindung umsetzt. Über α -Halogen-carboxylverbindungen gelangt man mit β -Ketoestern und primären Aminen zu 3-Alkoxy-carboxyl- oder 3-Acyl-substituierten Pyrrolen (Hantzsch-Synthese).
 25 these). Pyrimidyl-substituierte Pyrrolé erhält man durch die Reaktion von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Dimethoxy-tetrahydrofuran oder 1,4-Dichloro-1,4-dimethoxybutan.

Imidazole erhält man durch Umsetzung von Isocyanaten mit Iminen
 30 unter basischen Bedingungen oder durch die Reaktion von 2-Bromketonen mit Amidin- oder Guanidinderivaten unter dem Einfluß einer Base. Die entsprechenden Amidin- oder Guanidinderivate werden in Analogie zu literaturbekannten Verfahren aus XIV hergestellt.

35 Pyrazole können synthetisiert werden, indem man das primäre Amin zunächst in die Diazoniumverbindung überführt. Nach Hydrierung erhält man das entsprechende Pyrimidinhydrazin-Derivat, das mit 1,3-Dicarboxylverbindungen, Enolestern oder 1-Alkynylketonen in einer Cyclokondensation zum gewünschten Pyrazol führt.

40

1,2,3-Triazole können durch die Umsetzung von Aziden mit Alkinen oder CH-aciden Verbindungen in Anwesenheit eines Alkoholats erhalten werden. Die Kondensation von Aziden mit Acyl-Wittig-Reagenzien bietet eine Möglichkeit einer regiospezifischen Synthese
 45 von 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen.

42

1,2,4-Triazole erhält man durch Umsetzung von Pyrimidinhydrazin-Derivaten mit Diacylaminen in Anwesenheit schwacher Säuren oder durch die Umsetzung von N,N'-Diacylhydrazin mit Aminopyridin-Derivaten unter dem Einfluß von Phosphorpentoxid.

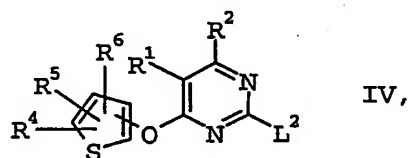
5

Tetrazole können synthetisiert werden durch [3+2]Cycloaddition von Aziden mit Nitrilen oder einem aktivierten Amid. Die Reaktion von Arylthioisocyanaten mit Aziden oder Nitrosierung von Pyrimidylammoniumhydrazonen sind alternative Methoden für die Synthese

10 von substituierten Tetrazolen.

Thienyloxy-Pyrimidinderivate der Formel IV

15



20

wobei R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe wie Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy oder Trialkylammonium steht, bevorzugt sind Chlor, C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl, oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyloxy, wie z.B. Trifluormethylsulfonyloxy, sind Schlüsselzwischenprodukte bei der Synthese der erfindungsgemäßen Triphenyloxy-Pyrimidinderivate der Formel I gemäß Verfahren B.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ der Formel I.

Besonders bevorzugt werden Zwischenprodukte der Formel IV, in denen

40 R¹

Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy; besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl; insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl;

45 R²

Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder COOR⁷;

43

besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano,
 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
 C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio;
 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen,
 C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
 sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder
 Triflourmethyl;
 R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Halogenalkyl C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
 C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halo-
 genalkylsulfonyl;
 besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, Cyano,
 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
 C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
 insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Halogen,
 C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder
 C₁-C₆-Halogenalkyl-sulfonyl;
 sehr bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Trifluor-
 methyl oder Methylsulfonyl

bedeuten:

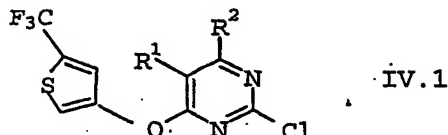
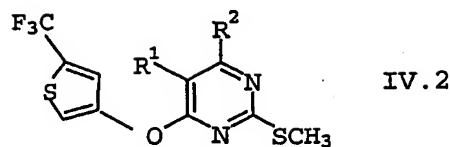


Tabelle 3

Nr.	R ¹	R ²	¹ H-NMR/CDCl ₃ bzw. Schmp. [°C]
IV.1.1	H	CH ₃	δ = 2,53 (s, 3H), 6,71 (s, 1H), 7,35 (1H, J = 1,77 Hz)
IV.1.2	CH ₃	H	δ = 2,29 (s, 3H), 7,39 (m, 1H), 7,45 (1H, J = 1,77 Hz), 8,31 (m, 1H).
IV.1.3	H	H	δ = 2,43 (3H, s), 6,58 (1H, d) 7,32 (1H, d), 7,38 (1H, m), 8,4 (1H, d).
IV.I.4	CH ₃	CH ₃	δ = 2,25 (3H, s), 2,50 (3H, s), 7,34 (1H, s), 7,40 (1H, s).

44



10 Tabelle 4

Nr.	R ¹	R ²	¹ H-NMR/CDCl ₃ bzw. Schmp. [°C]
IV.2.1	H	Cl	δ = 2,43 (3H,s), 6,60 (1H,s), 7,30 (1H,d) 7,35 (1H,m).
IV.2.2	H	OCH ₃	δ = 2,43 (3H,s), 3,96 (3H,s), 6,86 (1H,s) 7,24 (1H,d), 7,35 (1H,m).
IV.2.3	H	CF ₃	δ = 2,48 (3H,s), 6,90 (1H,s), 7,37 (1H,d) 7,38 (1H,m).

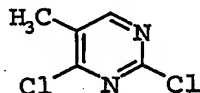
20 Herstellungsbeispiele:

5-Methyl-2[3-trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-4-{[5-(trifluoromethyl)-3-thienyl]oxy}pyrimidin

25 Verfahren A:

2,4-Dichlor-5-methylpyrimidin

30

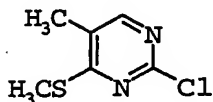


- 35 Zu einer Lösung von 60 ml Phosphoroxychlorid wurden bei Raumtemperatur langsam 2 ml N,N-Dimethylformamid zugegeben. Die Mischung wurde 10 min gerührt, dann 10 g (79.3 mmol) Thymin portionsweise zugegeben und weitere 10 min gerührt. Dann wurde die Mischung langsam auf 105 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt.
- 40 Es wurde mit 800 ml H₂O hydrolysiert und die Lösung mit Essigsäureethylester extrahiert. Die abgetrennten vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 12.3 g (95 % der Theorie) der Titelverbindung.
- 45 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.35 (s, 3H), 8.45 (s, 1H)

45

2-Chlor-5-methyl-4-(methylthio)pyrimidin

5



10 Zu einer Lösung von 13.77 g (84.5 mmol) 2,4-Dichlor-5-methylpyrimidin in 100 ml Tetrahydrofuran wurden unter Eiskühlung 7.3 g (98.02 mmol) NaSCH₃ portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde mit H₂O hydrolysiert und die Reaktionsmischung mit Essigsäureethylester

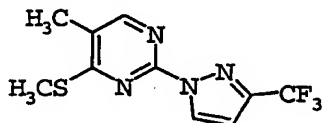
15 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Man erhielt 13.32 g (90 % der Theorie) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Schmp.: 73-76 °C

20 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.15 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 8.01 (s, 1H).

5-Methyl-4-methylthio-2-[3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-pyrimidin

25



30

Eine Mischung von 12.32 g (70.5 mmol) 2-Chlor-5-methyl-4-(methylthio)pyrimidin, 11.5 g (84.6 mmol) 3-Trifluoromethyl-1H-pyrazol,

35 24.3 g (176.4 mmol) Natriumcarbonat und 150 ml N,N-Dimethylformamid wurde 6 h auf 100 °C erhitzt und anschließend bei 25 °C über Nacht gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 18.15 g (94 % der Theorie) der Titel-

40 verbindung.

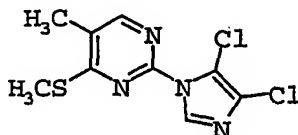
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.25 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 6.73 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.63 (s, 1H).

45

46

2-(4,5-Dichlor-1H-imidazol-1-yl)-5-methyl-4-(methylthio)-pyrimidin

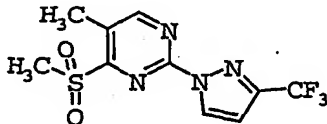
5



- 10 Eine Mischung von 8.22 g (46.9 mmol) 2-Chlor-5-methyl-4-(methylthio)pyrimidin, 8.5 g (61.8 mmol) 4,5-Dichloro-1H-imidazol, 17.8 g (128.8 mmol) Natriumcarbonat und 150 ml N,N-Dimethylformamid wurde 12 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und vom
- 15 Lösungsmittel befreit. Man erhielt 18.15 g (94 % der Theorie) der Titelverbindung.
- 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.25 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 8.15 (s, 1H), 8.35 (s, 1H).

- 20 5-Methyl-4-methylsulfon-2-[3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-pyrimidin

25

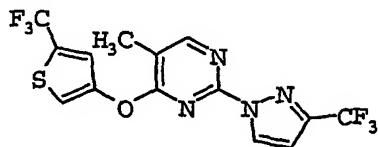


- 30 Zu einer Lösung von 16 g (58.3 mmol) von 5-Methyl-4-methylthio-2-[3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-4-pyrimidin in 150 ml Methylenchlorid wurden 33.6 g (116.7 mmol) 60%ige Metachlorperbenzoesäure gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 25 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit Natriumhydrogensulfid, Natriumhydrogencarbonat und H₂O gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt. Man erhielt 16 g (90 % der Theorie) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.
- Schmp.: 107-111 °C
- 40 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.72 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 6.79 (s, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.85 (s, 1H).

47

5-Methyl-2-[3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-4-[[5-(trifluoromethyl)-3-thienyl]oxy]pyrimidin

5

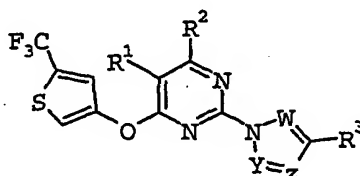


- 10 Eine Mischung von 1 g (3.27 mmol) 5-Methyl-4-methylsulfon-2-[3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-4-pyrimidin, 0.71 g (4.24 mmol) 5-(Trifluormethyl)-3-hydroxy-Thien und 0.9 g (6.53 mmol) Natriumcarbonat wurde in 20 ml N,N-Dimethylformamid bei 25 °C 2 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische
- 15 Phase wurde gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Esigsäureethylester 10 : 1). Man erhielt 0.7 g (54 % der Theorie) der Titelverbindung als farblosen Feststoff. Schmp.: 113-115 °C.
- 20 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.35 (s, 3H), 6.70 (s, 1H), 7.48 (s, 2H), 8.28 (s, 1H), 8.52 (s, 1H).

In Tabellen 5 und 6 sind neben der voranstehenden Verbindung noch weitere N-heterocyclisubstituierte Pyrimidine der Formel I auf-

25 geführt, die in analoger Weise hergestellt wurden oder herstellbar sind.

30



I.1

35 Tabelle 5

Nr.	R ¹	R ²	R ³	W	Y	Z	Schmp. [°C] bzw. ¹ H-NMR/CDCl ₃
I.1.1	CH ₃	H	CF ₃	N	CH	CH	113-115
I.1.2	CH ₃	H	CF ₃	CH	CH	N	
I.1.3	CH ₃	H	CF ₃	N	CH	N	
I.1.4	CH ₃	H	Cl	CCl	CH	N	113-115
I.1.5	CH ₃	H	H	CNO ₂	CCH ₃	N	126-129
I.1.6	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	N	CBr	N	δ = 1,40 (9H, s), 2,36 (3Hs), 7,36 (1H, s), 7,44 (1H, s), 8,64 (1H, s).
I.1.7	CH ₃	H	Br	N	CNO ₂	N	
I.1.8	H	CH ₃	CF ₃	N	CH	CH	

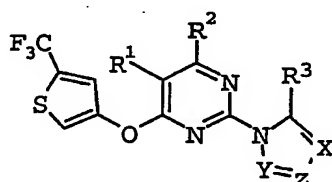
45

48

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	W	Y	Z	Schmp. [°C] bzw. ¹ H-NMR/CDCl ₃
5	I.1.9	H	CH ₃	CF ₃	CH	CH	N	
	I.1.10	H	CH ₃	CF ₃	N	CH	N	
	I.1.11	H	CH ₃	Cl	CCl	CH	N	97-99
	I.1.12	H	CH ₃	H	CNO ₂	CCH ₃	N	
	I.1.13	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	N	CBr	N	
10	I.1.14	H	CH ₃	Br	N	CNO ₂	N	
	I.1.15	H	H	CF ₃	N	CH	CH	10-111
	I.1.16	H	OCH ₃	CF ₃	N	CH	CH	74-79
	I.1.17	H	CF ₃	CF ₃	N	CH	CH	164-169
	I.1.18	CH ₃	CH ₃	CF ₃	N	CH	CH	105-116
15	I.1.19	H	H	Cl	CCl	CH	N	δ= 6,96(1H,d), 7,34 (1H,d), 7,41(1H,m), 8,31(1H,s), 8,63 (1H,d).
	I.1.20	CH ₃	CH ₃	Cl	CCl	CH	N	δ= 2,17(3H,s), 2,63 (3H,s), 7,38(1H,d), 7,40(1H,m), 7,57 (1H,s).
	I.1.21	CH ₃	H	NO ₂	CH	CCH ₃	N	126-129
	I.1.22	CH ₃	CH ₃	NO ₂	CH	CCH ₃	N	δ= 2,34(3H,s), 2,47 (3H,s), 2,58(3H,s), 7,21(1H,d), 7,33 (1H,m), 8,55(1H,s).
	I.1.23	H	CH ₃	NO ₂	CH	CCH ₃	N	δ= 2,53(3H,s), 2,60 (3H,s), 6,81(1H,s), 7,23(1H,d), 7,33 (1H,m), 8,60(1H,s).
20	I.1.24	H	OCH ₃	C(CH ₃) ₃	N	CBr	N	126-127
	I.1.25	H	CH ₃	S-n-C ₆ H ₁₄	N	CH	N	δ= 0,90(3H,t), 1,30- 1,48(6H,m), 1,56 (3H,s), 1,76-1,81 (2H,m), 2,58(3H,s), 3,20(2H,t), 7,34 (1H,d), 7,42(1H,s), 8,94(1H,s).
	I.1.26	CH ₃	H	S-n-C ₆ H ₁₄	N	CH	N	δ= 0,89(3H,t), 1,30- 1,48(6H,m), 1,56 (3H,s), 1,76-1,81 (2H,m), 2,63(3H,s), 3,19(2H,t), 7,31 (1H,d), 7,41(1H,m), 8,51(1H,s), 9,01 (1H,s).
	I.1.27	CH ₃	H	CF ₃	N	N	CH	δ= 2,42(3H,d), 7,46 (1H,m), 7,71(1H,d), 8,56(1H,d), 8,64 (1H,d).
	I.1.28	H	H	CF ₃	N	N	CH	δ= 7,08(1H,d), 7,44 (1H,m), 7,69(1H,d), 8,71(1H,s), 8,75 (1H,d).

49

Nr.	R ¹	R ²	R ³	W	Y	Z	Schmp. [°C] bzw. ¹ H-NMR/CDCl ₃
I.1.29	CH ₃	H	CF ₃	CH	N	N	δ = 7,57 (1H,m), 7,91 (1H,d), 8,15 (1H,s), 8,59 (1H,d).
I.1.30	H	H	CF ₃	CH	N	N	δ = 7,06 (1H,d), 7,53 (1H,m), 7,83 (1H,d), 8,19 (1H,s), 8,79 (1H,d).



I.2

Tabelle 6

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z	Schmp. [°C] bzw. ¹ H-NMR/CDCl ₃
I.2.1	H	CH ₃	CH ₃	N	CH	N	172-178
I.2.2	CH ₃	H	CH ₃	N	CH	N	85-87
I.2.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	CH	N	δ = 2,50 (3H,s), 2,55 (3H,s), 2,60 (3H,s), 7,35 (1H,s), 7,42 (1H,s), 8,82 (1H,s).
I.2.4	CH ₃	H	Cl	N	CCl	N	δ = 2,40 (3H,s), 7,40 (1H,s), 7,48 (1H,s), 8,32 (1H,s).
I.2.5	CH ₃	H	CF ₃	N	CH	N	73-75
I.2.6	H	CH ₃	CF ₃	N	CH	N	δ = 2,63 (3H,s), 7,36 (1H,d), 7,44 (1H,m), 7,57 (1H,s), 9,12 (1H,s)
I.2.7	H	H	CF ₃	N	CH	N	δ = 7,04 (1H,d), 7,45 (1H,m), 7,50 (1H,d), 8,74 (1H,d), 9,05 (1H,s)
I.2.8	CH ₃	H	CH ₃	CH	CCH ₃	CH	δ = 1,56 (6H,s), 2,16 (3H,s), 7,18 (1H,d), 7,25 (1H,d), 7,30 (1H,d), 7,32 (1H,m), 8,26 (1H,s)
I.2.9	H	CH ₃	CN	CH	CH	CH	98-100
I.2.10	CH ₃	H	CN	CH	CH	CH	130-136

50

Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z	Schmp. [°C] bzw. ¹ H-NMR/CDCl ₃
5 I.2.11	H	H	C(=O)CF ₃	CH	CH	CH	δ = 6,52 (1H,m), 7,05 (1H,d), 7,32 (1H,s), 7,30 (1H,s), 7,48 (1H,m), 7,62 (1H,m), 8,67 (1H,d)
10 I.2.12	CH ₃	H	C(=O)CF ₃	CH	CH	CH	δ = 2,30 (3H,s), 7,32 (1H,m), 7,15-7,25 (2H,m), 7,40 (1H,s), 7,45 (1H,s), 8,34 (1H,s).

Biologische Wirksamkeit

- 15 Die N-heterocyclisubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die Verbindungen der Formel I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen
- 20 sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.
- 25 In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Verbindungen der Formel I bzw. sie enthaltenden herbiziden Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen
- 30 beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum,

35 (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,

45 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre,

51

Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

5

Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

10 Die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersiven, Pasten, Stäubemitteln,

15 Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

20

Die herbiziden Mittel enthalten eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.

25

Als inerte Hilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:

Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromati-

30 sche Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

35

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersiven können die

40 Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden,

45 die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-,
5 Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poly-
10 oxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat,
15 Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen
20 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk,
25 Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-,
30 Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Verbindungen der Formel I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen
35 etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

40

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

I. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in
45 einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanola-

53

- mid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 5
- II. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15
- III. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25
- IV. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 30
- 35
- V. 3 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 40
- VI. 20 Gewichtsteile eines Wirkstoffs der Formel I werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 45

- VII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- VIII. 1 Gewichtsteil eines Wirkstoffs der Formel I wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol^R EM 31 (= nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

- Die Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen.
- 15 Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe
- 20 auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

- Die Aufwandmengen an Verbindung der Formel I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium
- 25 0.001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

- Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die N-heterocyclisch-substituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide,
- 35 Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Heteroaryl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexanonoximether-derivate,
- 40 Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenol,
- 45 Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenyl-essigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridin-carbon-

säure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.

- 5 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
- 10 die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Anwendungsbeispiele

15

Die herbizide Wirkung der N-heterocyclisubstituierten Thienyloxy-Pyrimidine der Formel I ließ sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

- 20 Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

- Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder
- 25 emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Test-
- 30 pflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

- Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm an-
- 35 gezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.
- 40 Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,25 bzw. 0,125 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

- Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte
- 45 sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen

56

gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100
5 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der
oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler
Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich
10 aus folgenden Arten zusammen:

	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
15	Amaranthus retroflexus	Fuchsschwanz	pig weed
	Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lambsquaters
	Galium aparine	Klettenabkraut	catchweed
	Pharbitis purpurea	Trichterwinde	tallmorningglory
20	Polygonum persicaria	Flohknöterich	ladysthumb

Bei Aufwandmengen von 0,25 bzw. 0,125 kg/ha zeigte die Verbindung
I.1.1 (Tabelle 5) im Nachauflauf eine sehr gute Wirkung gegen die
unerwünschten Pflanzen Amaranthus retroflexus, Chenopodium album,
25 Galium aparine, Pharbitis purpurea und Polygonum persicaria.

30

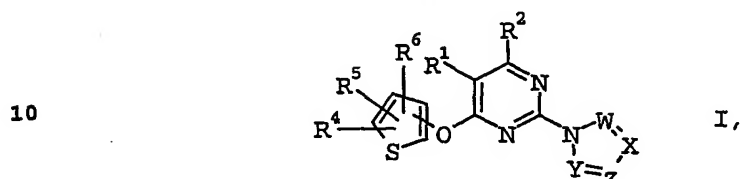
35

40

45

Patentansprüche

1. N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel
 5 I



- 15 in der die Variablen die folgenden Bedeutungen haben:

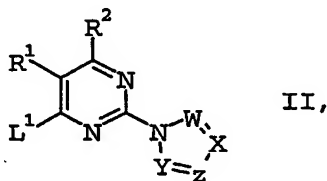
- W, X, Y, Z unabhängig voneinander N oder CR³, wobei mindestens eine der Variablen CR³ bedeutet
- 20 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- 25 R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, COOR⁷ oder CONR⁸R⁹;
- 30
- 35 R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder COOR⁷;
- 40 R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl;
- 45

58

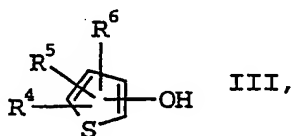
- 5 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl,
 C₃-C₄-Alkynyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
- R⁸ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl,
 C₃-C₄-Alkynyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
- R⁹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder
 C₃-C₄-Alkynyl;
- 10 sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.
2. N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel
 I nach Anspruch 1, in der die Variablen
- 15 W, X, Y, Z unabhängig voneinander N oder CR³ sind, wobei
 maximal eine der Variablen N bedeutet.
3. N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel
 I nach Anspruch 1 oder 2, in der
- 20 R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy;
- R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogen-
25 alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Halogenalkyl-
 thio
- bedeuten.
- 30 4. N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel
 I nach Anspruch 1 bis 3, in der
- R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy
- 35 bedeutet.
5. N-heterocyclylsubstituierte Thienyloxy-Pyrimidine der Formel
 I nach Anspruch 1 bis 4, in der
- 40 R⁴, R⁵, R⁶ Wasserstoff, Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl,
 C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy
- bedeuten.
- 45

59

6. Verfahren zur Herstellung von N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrimidine der Formel II

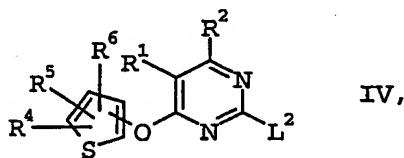


wobei W, X, Y, Z, R¹ und R² die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L¹ für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht, mit einem Thiophenderivat der Formel III



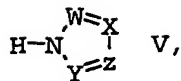
wobei R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Thienyloxy-Pyrimidinderivate der Formel IV



wobei R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht, mit einem Stickstoff-Heterocyclus der Formel V

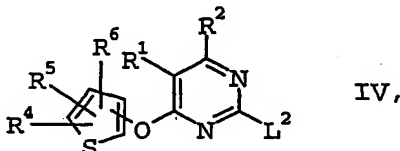
60



5

wobei W, X, Y und Z die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

10 8. Thienyloxy-Pyrimidinderivate der Formel IV



15

wobei R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die unter Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und L² für eine nucleophil austauschbare Abgangsgruppe steht.

20

9. Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens eines N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel.

25

10. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinderivates der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I und für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Hilfsmittel mischt.

30

11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinderivates der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I auf Pflanzen, deren Lebensraum und/oder auf Samen einwirken läßt.

40

12. Verwendung der N-heterocyclylsubstituierten Thienyloxy-Pyrimidinderivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze als Herbizide:

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D409/14 C07D409/12 A01N43/54 A01N43/707 A01N43/713

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 97613 A (BASF AG) 27 December 2001 (2001-12-27) page 1 -page 4	1-12
Y	WO 00 71536 A (SELBY THOMAS PAUL ; STEVENSON THOMAS MARTIN (US); DU PONT (US)) 30 November 2000 (2000-11-30) examples; tables 5,6	1-12
Y	US 6 121 202 A (CONDON MICHAEL EDWARD ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) examples 14-34	1-12
Y	WO 99 24427 A (AMERICAN CYANAMID CO) 20 May 1999 (1999-05-20) cited in the application examples	1-12
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2002

Date of mailing of the international search report

03/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fazzi, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08451

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 40379 A (DU PONT ;SELBY THOMAS P (US)) 17 September 1998 (1998-09-17) cited in the application examples; tables 1-5	1-12
Y	EP 0 902 026 A (AMERICAN CYANAMID CO) 17 March 1999 (1999-03-17) page 2, line 25 - line 52	1-12
A	EP 0 819 690 A (AMERICAN CYANAMID CO) 21 January 1998 (1998-01-21) examples; table 1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0197613	A	27-12-2001	AU 8577401 A WO 0197613 A2 US 2002039968 A1	02-01-2002 27-12-2001 04-04-2002
WO 0071536	A	30-11-2000	AU 5020400 A WO 0071536 A1	12-12-2000 30-11-2000
US 6121202	A	19-09-2000	NONE	
WO 9924427	A	20-05-1999	US 5851952 A US 5869426 A AU 1303099 A BR 9813965 A EP 1028959 A1 JP 2001522848 T WO 9924427 A1 US 6080861 A	22-12-1998 09-02-1999 31-05-1999 26-09-2000 23-08-2000 20-11-2001 20-05-1999 27-06-2000
WO 9840379	A	17-09-1998	AU 725548 B2 AU 6863898 A BR 9815453 A EP 0970072 A1 WO 9840379 A1 US 6172005 B1	12-10-2000 29-09-1998 23-10-2001 12-01-2000 17-09-1998 09-01-2001
EP 0902026	A	17-03-1999	BR 9803436 A EP 0902026 A1 JP 11199564 A	28-05-2002 17-03-1999 27-07-1999
EP 0819690	A	21-01-1998	US 5747423 A AT 225786 T BR 9703964 A DE 69716181 D1 EP 0819690 A2 JP 10114773 A	05-05-1998 15-10-2002 03-11-1998 14-11-2002 21-01-1998 06-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08451

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D409/14 C07D409/12 A01N43/54 A01N43/707 A01N43/713

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 97613 A (BASF AG) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) Seite 1 -Seite 4	1-12
Y	WO 00 71536 A (SELBY THOMAS PAUL ; STEVENSON THOMAS MARTIN (US); DU PONT (US)) 30. November 2000 (2000-11-30) Beispiele; Tabellen 5,6	1-12
Y	US 6 121 202 A (CONDON MICHAEL EDWARD ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Beispiele 14-34	1-12
Y	WO 99 24427 A (AMERICAN CYANAMID CO) 20. Mai 1999 (1999-05-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-12
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. November 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

03/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fazzi, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08451

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 40379 A (DU PONT ;SELBY THOMAS P (US)) 17. September 1998 (1998-09-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele; Tabellen 1-5	1-12
Y	EP 0 902 026 A (AMERICAN CYANAMID CO) 17. März 1999 (1999-03-17) Seite 2, Zeile 25 - Zeile 52	1-12
A	EP 0 819 690 A (AMERICAN CYANAMID CO) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Beispiele; Tabelle 1	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0197613 A	27-12-2001	AU 8577401 A WO 0197613 A2 US 2002039968 A1	02-01-2002 27-12-2001 04-04-2002
WO 0071536 A	30-11-2000	AU 5020400 A WO 0071536 A1	12-12-2000 30-11-2000
US 6121202 A	19-09-2000	KEINE	
WO 9924427 A	20-05-1999	US 5851952 A US 5869426 A AU 1303099 A BR 9813965 A EP 1028959 A1 JP 2001522848 T WO 9924427 A1 US 6080861 A	22-12-1998 09-02-1999 31-05-1999 26-09-2000 23-08-2000 20-11-2001 20-05-1999 27-06-2000
WO 9840379 A	17-09-1998	AU 725548 B2 AU 6863898 A BR 9815453 A EP 0970072 A1 WO 9840379 A1 US 6172005 B1	12-10-2000 29-09-1998 23-10-2001 12-01-2000 17-09-1998 09-01-2001
EP 0902026 A	17-03-1999	BR 9803436 A EP 0902026 A1 JP 11199564 A	28-05-2002 17-03-1999 27-07-1999
EP 0819690 A	21-01-1998	US 5747423 A AT 225786 T BR 9703964 A DE 69716181 D1 EP 0819690 A2 JP 10114773 A	05-05-1998 15-10-2002 03-11-1998 14-11-2002 21-01-1998 06-05-1998